

Process for the removal of contaminant compounds containing one or more heteroatoms of sulfur, nitrogen and/or oxygen from hydrocarbon streams

Patent Number: ☐ US6118037
Publication date: 2000-09-12
Inventor(s): SANFILIPPO DOMENICO (IT); PICCOLI VALERIO (IT); ROSSINI STEFANO (IT)
Applicant(s):: SNAM PROGETTI (IT)
Requested Patent: ☐ DE19817758
Application Number: US19980056628 19980408
Priority Number(s): IT1997MI00936 19970422; IT1998MI00203 19980204
IPC Classification: C07C7/12 ; C10C25/00 ; B01J20/34 ; B01J20/02 ; B01J20/10
EC Classification: C07C7/12, C10G25/00, C10G25/00B, C10G25/12, C10G53/08
Equivalents: CA2232029

Abstract

Process for the removal of contaminant compounds containing one or more heteroatoms of sulfur, nitrogen and/or oxygen from hydrocarbon streams characterized in that it comprises: an adsorption step in which said compounds are adsorbed by means of an adsorber essentially consisting of silica gel, possibly modified with one or more metals selected from the elements of groups IVb, Vb, VIb, VIII, Ib, IIb or from tin, lead or bismuth, carried out at a temperature of between 0 DEG and 150 DEG C. and at a pressure of between 1 and 20 atm; an optional washing step with polar solvents or hydrocarbons; and a regeneration step for removing the substances adsorbed by means of thermal treatment in a flow of inert gas carried out at a temperature of between 100 DEG and 200 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





(19) **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

**Offenlegungsschrift
DE 198 17 758 A 1**

(51) Int. Cl.⁶:
C 10 G 25/00
C 10 G 25/12
C 07 C 7 12
B 01 J 20/10

(21) Aktenzeichen: 198 17 758.5
(22) Anmeldetag: 21. 4. 98
(43) Offenlegungstag: 29. 10. 98

DE 198 17 758 A 1

(30) Unionspriorität:

MI97A000936 22. 04. 97 IT
MI98A000203 04. 02. 98 IT

(71) Anmelder:

Snamprogetti S.p.A., San Donato Milanese,
Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Wuesthoff & Wuesthoff,
81541 München

(72) Erfinder:

Piccoli, Valerio, Monza, Mailand/Milano, IT; Rossini,
Stefano, Mailand/Milano, IT; Sanfilippo, Domenico,
Paullo, Mailand/Milano, IT

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur Entfernung verunreinigender Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatom(e) von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten, aus Kohlenwasserstoffströmen

(57) Verfahren zum Entfernen verunreinigter Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatom(e) von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten, aus Kohlenwasserstoffströmen, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt:
- einen Adsorptionsschritt, in dem die Verbindungen mittels eines Adsorbers, im wesentlichen bestehend aus Silicagel, gegebenenfalls modifiziert mit einem oder mehreren Metall(en), ausgewählt aus den Elementen der Gruppen IVb, Vb, Vlb, VIII, Ib, IIb oder aus Zinn, Blei oder Bismut, adsorbiert werden, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C und bei einem Druck zwischen 1 und 20 atm,
- einen gegebenenfalls erfolgenden Waschschrift mit polaren Lösemitteln oder Kohlenwasserstoffen,
- und einen Regenerierungsschritt zum Entfernen der adsorbierten Substanzen mittels einer Wärmebehandlung in einem Inertgasstrom, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C.

DE 198 17 758 A 1

Die Entfernung von dem Verfahren zur Entfernung von verunreinigenden Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatome von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten, aus Kohlenwasserstoffströmen, verunreinigten Gasströmen, Gasen und Flüssigkeiten.

Die Gegenwart von Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Verbindungen ist schädlich bei der Entfernung, da diese Schritte unterzogen werden, unabhängig davon, ob diese eine Verbrennung oder energetische Umwandlung in Raffinerieprozessen und/oder bei petrochemischen Prozessen, vorzugsweise unter Verwendung heterogener Katalysatoren, ist. Die Verbrennung von Schwefel- und Stickstoffverbindungen, die in Brennstoffen vorliegen, verursacht die Bildung von SO_2 und NO_x , die für das Ökosystem und die öffentliche Gesundheit schädlich sind.

Die Gegenwart basischer Verunreinigungen, die typischerweise Stickstoff enthalten oder oxygeniert sind, kann sogar bei einem Gehalt an Verunreinigung von weniger als 1% die Funktionstauglichkeit saurer Katalysatoren beträchtlich gefährden. Die Entfernung von Heteroatomen, wie Stickstoff und Schwefel, ist im allgemeinen ein sehr wichtiger Gesichtspunkt bei der Behandlung von Rohölen und wird sogar noch dringender erforderlich, wenn schwere Fraktionen oder Fraktionen schlechter Qualität verwendet werden; weniger Aufmerksamkeit ist der Entfernung von Verunreinigungen aus leichten Fraktionen, wie C_2 - C_4 -Strömen aus 1 CC-Einheiten, oder aus veretherten Strömen, in denen beispielsweise oxygenierte Produkte in kleinen, aber potentiell sehr schädlichen Mengen enthalten sind, stromabwärts von nachfolgenden Verfahren (beispielsweise einer Alkylierung), geschenkt worden.

Die Entfernung von Stickstoff und Schwefel findet im allgemeinen durch Hydrierungsbehandlung unter harten Temperatur- und Druckbedingungen statt, insbesondere bei Fraktionen, die einem Hydrocracken und/oder Reforming zugeführt werden sollen. Die Patentliteratur ist sehr umfangreich; die Entfernung von Schwefel wird im allgemeinen gleichzeitig mit dem Entmetallisierungsschritt ausgeführt. Beispiele, die aufgeführt werden können, sind US-A-4,746,419 von Amoco Corp., US-A-4,652,361 von Phillips Petroleum Corp., US-A-4,585,546 von Mobil, in denen die Hydrierung mit Katalysatoren ausgeführt wird, die auf anorganischen Oxiden, beispielsweise Aluminiumoxid, modifiziert mit Verbindungen/Atomen mit einer Hydrierungsfunktion, beruhen.

Die Verfahren zum Entfernen von verunreinigenden Verbindungen aus leichten Fraktionen können in zwei Kategorien eingeteilt werden:

- a) chemische Umwandlung der funktionellen Gruppe,
- b) Adsorption an geeignetes Material.

Nachfolgend werden Offenbarungen beschrieben, die dem Stand der Technik für einige funktionelle Gruppen von Interesse entnommen werden können.

Die Entfernung von Nitrilen, die saure Katalysatoren für die Synthese von Ethern oder Gerüstisomerisierung schädigen können, kann ausgeführt werden, wie in US-A-5,414,183 beschrieben, welches eine alkalische Hydrolyse in NaOH-Lösung bei ungefähr 100 °C und unter Druck (14-15 atm) in einem statischen Mischer beansprucht.

Oxygenierte Produkte, Alkohole oder Ether können in kleinen Mengen in ppm-Konzentration in Veretherungsströmen enthalten sein und können sogar in so geringen Konzentrationen bei nachfolgend erfolgenden Umsetzungen, welche diese Ströme verarbeiten, schädlich sein. Beispielsweise können Tertiäralkylalkohole und MTBE in C_4 -Fraktionen aus der Produktion von EXMEL enthalten sein und müssen entfernt werden, um den unregelmäßigen Verbrauch des Katalysators bei der Alkylierung zu vermeiden. Andere Verfahren, die durch die Anwesenheit von oxygenierten Produkten negativ beeinflusst werden, sind Polymerisationen von Olefinen, beispielsweise von Isobuten, mit einer hohen Reinheit, erhalten aus dem Cracken von MTBE, oder Verfahren, die an Zeolithen ausgeführt werden, aufgrund der hohen Affinität. Verfahren zur Entfernung dieser oxygenierten Produkte sind in der Literatur beschrieben; beispielsweise werden Tertiäralkyl-alkyl-ether und die entsprechenden Alkohole (MTBE, EXMEL, TBA, TAA) durch Umsetzung mit Säure, katalysiert durch auf Siliciumdioxid beruhende Materialien, bei Temperaturen von 200-250 °C zersetzt, wie in EP-504980 offenbart.

Schwefel enthaltende Verbindungen (vom Schwefelsäure- und Mercaptantyp) können mit einer NaOH-Lösung wie in dem Merox-Prozess zurückgehalten werden.

Verfahren des Typs a) sind jedoch für die funktionelle Gruppe spezifisch und dementsprechend ist es erforderlich, wenn mehrere Verunreinigungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen entfernt werden müssen, den Strom mehr als einer Behandlung zu unterwerfen.

Die Adsorption vom Typ b) muß für Verunreinigungen bezüglich der Hauptbestandteile der Ströme selektiv und auch leicht zu regenerieren sein. Offenbarungen in diesem Sinne sind in US-A-4,831,206 enthalten, wo Schwefel und Stickstoff enthaltende Verunreinigungen in einer ersten Stufe zu Schwefelwasserstoff und Ammoniak hydriert und in einer zweiten Stufe durch Kontakt, der entweder in flüssiger oder fester Phase stattfinden kann (150-290 °C, 0,2-2 h, 100-400 psig), mit Materialien vom Zeolithyp (4A, 5A und Klinoptilolit) adsorbiert werden. Die Adsorptionsbetten werden regeneriert, bevor eine Freisetzung durch Sättigung stattfindet.

Eine identische Offenbarung findet sich in US-A-4,831,207, da die Unterschiede auf das Material (13X-Zeolith) und die Reaktorkonfiguration beschränkt sind. Andere Zeolithmaterialien, wie X, Y, L, Beta-Zeolith und Mordenit, werden in US-A-5,120,881 beansprucht, wobei das bevorzugte Material X in Natrium-Form ist. Die Adsorptionstemperatur kann aus den Beispielen zu ungefähr 30-35 °C abgeleitet werden.

Unlangst hat derselbe Anmelder zwei Verfahren beansprucht, die Materialien verwenden, die im wesentlichen aus Silicagel bestehen und ein hohes Adsorptionsvermögen (zurückgehaltene Moleküle pro Masseneinheit des Adsorptionsmittels unter Gleichgewichtsbedingungen) für Verbindungen, die Heteroatome von Schwefel, Stickstoff (EP-MI96A000772) und/oder Sauerstoff (EP-MI96000773) enthalten, und zugleich eine hohe Adsorptionsrate bezüglich dieser Moleküle (adsorbierte Moleküle pro Zeiteinheit) aufweisen, wobei sie zugleich eine leichte Regenerierung dieses Materials ermöglichen.

Die zwei Verfahren umfassen einen Adsorptionsschritt, in dem die Verunreinigungsstoffe durch das Adsorptionsmaterial, im wesentlichen bestehend aus Silicagel, adsorbiert werden, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 0 und 150 °C und einem Druck von 1 bis 20 atm, und einen Regenerierungsschritt zur Entfernung der adsorbierten Substanzen mittels einer Wärmebehandlung in einem Inertgasstrom, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 100 und 200 °C.

Es ist festgestellt worden, daß für die zwei vorstehend beschriebenen Verfahren anstelle von Silicagel ein Silicagel verwendet werden kann, das mit einem oder mehreren Metallen, ausgewählt aus Elementen der Gruppen IVb, Vb, VIb, VIIb, Ib, IIb oder aus Zinn, Blei oder Bismut, modifiziert ist.

Daneben ist jedoch beobachtet worden, daß es für einige Beschickungsmaterialtypen beispielsweise jene, die auch Aldehyde, Ketone oder sulfurierte Verbindungen enthalten nicht möglich ist, eine vollständige Regenerierung zu bewerkstelligen, d. h. eine nahezu vollständige Entfernung der verunreinigenden Verbindungen, mit einem konsequenten Verlust hinsichtlich des Adsorptionsvermögens des Silicamaterials.

Es ist auch festgestellt worden, daß es durch Ausführen einer Wasche mit einem geeigneten Lösemittel vor der Regenerierung möglich ist, die vollständige Regenerierung des Silicagels, gegebenenfalls modifiziert, auch für diese Typen von Beschickungsmaterialien zu erreichen.

Das Verfahren der Erfindung zum selektiven Entfernen verunreinigender Verbindungen aus Kohlenwasserstoffströmen ist dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt:

einen Adsorptionsschritt, in dem die verunreinigenden Verbindungen mittels eines Adsorbers, im wesentlichen bestehend aus Silicagel, gegebenenfalls modifiziert mit einem oder mehreren Metallen, ausgewählt aus den Elementen der Gruppen IVb, Vb, VIb, VIIb, Ib, IIb oder aus Zinn, Blei oder Bismut, vorzugsweise ausgewählt aus Zink, Eisen, Molybdän, Vanadium, Wolfram, Zinn, Platin, Kupfer und Chrom, adsorbiert werden, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 0 und 150 °C und bei einem Druck zwischen 1 und 20 atm;

einen Waschschrift, gegebenenfalls nur in dem Falle, wenn das Silicagel modifiziert ist, mit polaren Lösemitteln oder Kohlenwasserstoffen;

und einen Regenerierungsschritt zum Entfernen der adsorbierten Substanzen mittels einer Wärmebehandlung in einem Inertgasstrom, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 100 und 200 °C.

In dem Waschschrift können als polare Lösemittel Wasser, Aceton, Methanol, Ethylacetat oder deren Mischungen, als Kohlenwasserstoffe Paraffine mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder aromatische Verbindungen verwendet werden.

Der Waschschrift kann in derselben Regenerierungsapparatur ausgeführt werden.

Das bei der Wärmebehandlung verwendete Inertgas kann ausgewählt werden aus Gasen, die normalerweise zum Ausführen dieser Regenerierungen verwendet werden, wie Stickstoff, Helium, Dampf, Rauchgas, Luft, usw.

Das verwendete Silicagel kann eine Oberfläche von vorzugsweise mehr als 300 m²/g, noch bevorzugter mehr als 400 m²/g und vorzugsweise ein Porenvolumen zwischen 0,38 und 1,75 ml/g aufweisen.

Die möglicherweise erfolgende Modifizierung des Silicagels besteht in einer Zugabe, gemäß bekannten Herstellungstechniken (vorzugsweise Imprägnierung), einer Menge der vorstehend angegebenen Metalle, so daß diese einen Anteil von zwischen 0,001 und 5 Gew.-% bezogen auf den fertigen Katalysator bilden.

Die Verunreinigungsstoffe, die normalerweise in den Kohlenwasserstoffströmen anwesend sind, sind:

unter Stickstoff enthaltenden Verbindungen: Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amine, wie Alkylamine (Propylamin, Butylamin, Anmoniak, Diethylamin, Ethanolamin, usw.);

unter Schwefel enthaltenden Verbindungen: Dialkylsulfide, wie Methylthiolsulfid, Mercaptane, wie n-Butylmercaptan, Alkylthiophene, Benzothiophene, Thiophen selbst;

unter Sauerstoff enthaltenden – synonym: oxygenierten – Verbindungen: Ether, wie MTBE, Alkohole, wie TBA, TAA, Ketone und Aldehyde, wie Aceton, Propionaldehyd;

unter Verbindungen mit zwei Heteroatomen: Thiazole, Benzothiazole, Oxazole, Benzooxazole, Imidazole, Pyrazole, usw., in unterschiedlicher Weise substituiert und/oder konjugiert.

Die in Betracht gezogenen Ströme können aus Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bestehen und sind überwiegend von paraffinischer, olefinischer und möglicherweise diolefinischer Natur oder sie können komplexe Mischungen sein, reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen, gekennzeichnet durch einen Anfangssiedepunkt und einen Endsiedepunkt, wie im Falle eines Brennstoffs. Sie enthalten variierende Mengen an Verunreinigungsstoffen, die zu den vorstehend erwähnten Gruppen gehören, ungefähr jedoch in einer Größenordnung von tausend ppm.

Zusätzlich kann dieses Material verschiedene andere Bestandteile enthalten, ohne daß diese die hier beschriebene spezifische Durchführung gefährden. Ein sehr interessanter Gesichtspunkt dieses Materials ist, daß es unter den Anwendungsbedingungen moderate Acidität aufweist, die nicht ausreicht, um unerwünschte Polymerisations- oder Isomerisierungsreaktionen in den Kohlenwasserstoffströmen, hauptsächlich basierend auf Olefinen, die behandelt werden sollen, zu verursachen, und die nicht ausreicht, daß das Material mit dem Verunreinigungsstoff reagiert, was es schwierig machen würde, es zu regenerieren.

Ein anderer besonderer und überraschender Gesichtspunkt dieses Materials ist, daß es, wenn ein Strom behandelt werden soll, der gleichzeitig Paraffine und Olefine enthält, nicht vorzugsweise den olefinischen Bestandteile adsorbiert (im Gegensatz zu Adsorptionsmaterialien, die auf Zeolithen basieren, wie Zeolith 13X, der dazu neigt, vorzugsweise den olefinischen Bestandteil zurückzuhalten, was folglich die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffstroms, der verwendet wird, verändert).

Ein anderer Gesichtspunkt, der nicht weniger wichtig ist als die anderen, besteht in dem Vermögen von Silicagel, selektiv Verunreinigungsstoffe aus Kohlenwasserstoffströmen sowohl in Gasphase als auch in flüssiger Phase zu adsorbieren.

Die Entfernung von Verunreinigungsstoffen ist im allgemeinen ein Kreisprozeß, der eine Adsorptionsphase und eine Regenerierungsphase des Materials (Desorption der adsorbierten Verunreinigungsstoffe) umfaßt. Die Dauer jeder Phase des Kreisprozesses oder Zyklus stehen in enger Beziehung zu den Arbeitsbedingungen in der Adsorptionsphase, wie bei-

Beispiele

Untersuchungen im Fließ- bzw. bei kontinuierlicher Betriebsweise:

Das Adsorptionsbett besteht aus 5–7 g Silicagel, das vorab bei 150 °C getrocknet, zu 25–60 mesh granuliert und in einen zylindrischen Stahlreaktor mit einem Innendurchmesser von 8 mm eingefüllt worden ist. Der Reaktor wird mittels einer Dosierpumpe für die HPLC gespeist und wird bei Raumtemperatur (22 °C) und bei einem Druck von 5 atm gehalten.

Ein Material, basierend auf Silicagel, modifiziert mit 1 Gew.-% Kapter wird gemäß der in Beispiel 13 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt. Eine Brennstofffraktion, gekennzeichnet durch eine Endtemperatur von 225 °C und 190 von 190 °C, enthaltend 1280 ppm Schwefel, von denen 60 von Mercaptan-Natur sind, und 50 ppm Stickstoff überwiegend von verschiedenen substituierten Benzothiazoltyp, wird auf dieses Material (0,5 g) bei Raumtemperatur und einer WHSV von 2 h⁻¹ gespeist. Die behandelte Fraktion hatte einen Gehalt von 950 ppm Schwefel und einen Gehalt an Stickstoff von weniger als 2 ppm, dementsprechend beträgt der Prozentsatz an entfernten Verunreinigungsstoffen 25,9% für Schwefel, wohingegen er für den Stickstoff höher als 98% ist. Der Mercaptan-Schwefel wurde nahezu vollständig entfernt (> 95%). Die Eigenschaften des Brennstoffs blieben unverändert.

Beispiel 15

Das Material von Beispiel 14 wird in Kontakt mit einer Lösung gebracht, die 1-Penten, 40,1 Gew.-% n-Hexan, 59,25 Gew.-%, und 6525 ppm Acetonitril enthält. Die Untersuchung wird bei Raumtemperatur gemäß der "chargenweisen" Vorgehensweise mit 0,35 g Feststoff und 9,2 g Lösung ausgeführt. Das Adsorptionsvermögen des Materials beträgt 10,6%, wohingegen der Prozentsatz an entferntem Acetonitril 61,8 beträgt.

Beispiel 16

Das Material von Beispiel 14 wird in Kontakt mit einer Lösung gebracht, die 1-Penten, 40,1 Gew.-% n-Hexan, 59,25 Gew.-%, und 6502 ppm tert.-Butanol enthält. Die Untersuchung wird bei Raumtemperatur gemäß der "chargenweisen" Vorgehensweise mit 0,35 g Feststoff und 9,5 g Lösung ausgeführt. Das Adsorptionsvermögen des Materials beträgt 12,2%, wohingegen der Prozentsatz an entferntem tert.-Butanol 69,2 beträgt.

Beispiel 17

Ein gemischtes C₄-Beschickungsmaterial aus Paraffinen und Olefinen, enthaltend 140 ppm Aceton, 10 ppm Acetonitril und ungefähr 500 ppm Wasser (Sättigungswasser), wird auf das Material von Beispiel 14 (0,5 g) gespeist. Die Untersuchung wurde gemäß der Vorgehensweise "im Fluß" bei Raumtemperatur bei einem Druck von 4 atm und einer WHSV von 20 h⁻¹ ausgeführt. Bei einer kontinuierlichen Analyse des austretenden Stroms wird das Auftreten von Spuren von Aceton nach ungefähr 7 h beobachtet.

Beispiel 18

Ein flüssiges Beschickungsmaterial aus C₃-Kohlenwasserstoffen, enthaltend Sauerstoff enthaltende Produkte, wie Aldehyde und C₃-Ketone, Aldehyde und C₄-Ketone und Alkohole, hauptsächlich n-Propanol, in einer Gesamtkonzentration von 0,71 Gew.-%, wird der vorstehend beschriebenen chargenweisen Untersuchung unterworfen, die mit 9,05 g Beschickungsmaterial und 1,03 g Silicagel ausgeführt wird. Die Temperatur beträgt ungefähr 20 °C; die Zusammensetzung der flüssigen Phase wird durch Gaschromatographie nach 30 min nach Beginn der Untersuchung analysiert.

Das Material wird nachfolgend einer Behandlung zur Entfernung des adsorbierten Produkts unterworfen, um das Adsorptionsvermögen Q wiederherzustellen, das aus der anfänglichen Zusammensetzung des Beschickungsmaterials und aus der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffphase, bestimmt durch gaschromatographische Analyse, erhalten werden kann.

Die Flüssigkeit wird entfernt und das Material mit trockenem Stickstoff bei 20 °C gespült, um die flüssige Phase aus oberflächlichen Poren ("extrapores") zu entfernen. Der Feststoff wird dann für eine Zeitdauer von ungefähr 10 min in Kontakt mit Wasser in einem Verhältnis von ungefähr 4 g pro g Feststoff gebracht; dieser Schritt wird zweimal wiederholt. Wenn das letzte Washwasser entfernt worden ist, wird die Temperatur stufenweise mit trockenem Stickstoff (40 sec/min) von 20 °C auf 180 °C ($v = 57 \text{ cm}^3/\text{h}$) erhöht.

Tabelle III gibt die Adsorptionsvermögensvariation ("Adsorbing Capacity Variation"; χ) in Bezug auf die verwendeten Regenerierungsbehandlungen an.

Die Adsorptionsvermögensvariation (χ) wird durch die folgende Formel definiert:

$$\chi = (Q_n - Q_1)/Q_1 \cdot 100,$$

in der Q_n = Menge der im n-ten Zyklus adsorbierten Verunreinigungen,

Q_1 = Menge der in dem ersten Zyklus adsorbierten Verunreinigungen.

Beispiel 19 Vergleichsbeispiel

Das gleiche flüssige Kohlenwasserstoff-Beschickungsmaterial wie in Beispiel 1 wird durch Silicagel, wie in Beispiel 1 beschrieben, adsorbiert.

Wenn die flüssige Phase entfernt worden ist, wird das Material mit trockenem Stickstoff bei 20 °C gespült, um die flüssige Phase aus den oberflächlichen Poren zu entfernen; es wird dann mit Stickstoff behandelt (40 sec/min), mit Wasser bei 20 °C und bei einer konstanten Erhöhung der Temperatur auf 190 °C innerhalb von drei Stunden ($v = 57 \text{ cm}^3/\text{h}$) gesättigt. Die Probe wird bei dieser Temperatur 6 h gehalten. Sie wird dann auf 20 °C in einem Strom von trockenem Stickstoff (wasserrfrei) abgekühlt. Die vorstehend beschriebene Adsorptionsuntersuchung wird dann wiederholt.

Tabelle III gibt die Adsorptionsvermögensvariation (χ) in Bezug auf die verwendeten Regenerierungsbehandlungen

weiter

Beispiel 2:

1. Ein Material, basierend auf Silicagen, das mit 1 Gew.-% Kupfer imprägniert ist, wird gemäß den folgenden Verfahren hergestellt:

Die zur Erzielung der gewünschten Bedingung mit aktiver Phase enthaltene Menge eines geeigneten Kupfersalzes, vorzugsweise Nitrats, wird in einem Volumen an Wasser gelöst, das ausreicht, um ungefähr 5-10 g Träger unter beginnender Benetzung zu imprägnieren; die Imprägnierung wird bewirkt und das Wasser wird entfernt, durch saftiges Erwärmen des Feststoffs unter Bewegung.

Das getrocknete Material wird bei einer Temperatur über der Zersetzungstemperatur des Gegenions (200 °C) für eine Zeitdauer von 2-4 h wärmebehandelt.

- Eine Brennstofffraktion, gekennzeichnet durch eine Endtemperatur von 225 °C und 190 von 190 °C, enthaltend 1280 ppm Schwefel, wovon 60 von Mercaptan-Natur sind, und 50 ppm Stickstoff, überwiegend von verschiedenen substituierten Benzothiazol-Natur, wird auf dieses Material (6,5 g) bei Raumtemperatur und einer WHSV von 2 ml/g gespeist. Die behandelte Fraktion hat einen Schwefelgehalt von 950 ppm und einen Stickstoffgehalt von weniger als 2 ppm; der Prozentsatz an entfernten Verunreinigungsstoffen ist dementsprechend 25,9% für den Schwefel und mehr als 98% für den Stickstoff. Der Mercaptan-Schwefel wird nahezu vollständig entfernt (> 95%). Die Eigenschaften des Brennstoffs bleiben unverändert.

- Das Material wird nachfolgend einer Behandlung zur Entfernung des adsorbierten Produkts unterworfen, um das Adsorptionsvermögen Q wiederherzustellen. Die Flüssigkeit wird entfernt und das Material mit trockenem Stickstoff bei 20 °C gespült, um die flüssige Phase aus äußerlichen Poren zu entfernen. Der Feststoff wird dann in Kontakt mit n-Heptan in einem Verhältnis von ungefähr 4 g pro g Feststoff für eine Zeitdauer von ungefähr 10 min gebracht; diese Behandlung wird zweimal wiederholt.

- Wenn das letzte für das Waschen verwendete n-Heptan entfernt worden ist, wird die Temperatur schrittweise mit trockenem Stickstoff (40 sec/min) von 20 °C auf 180 °C ($\alpha = 57$ cm³/h) erhöht.

Wenn das Material erneut auf Raumtemperatur gebracht worden ist, wird es mit dem gleichen Beschickungsmaterial unter den gleichen Bedingungen behandelt; in diesem Falle hatte das Adsorptionsvermögen eine insgesamt Veränderung (S+N) von +2,5% erfahren.

TABELLE I

| Bsp. Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|----------------------|
| aktive Phase | -- | Zn | Fe | Fe | Mo | V | W | W | Sn | Sn | Pt | Pt |
| aktive Phase, Gew.-% | | 2,98 | 1,02 | 1,02 | 1,05 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Vorbehandlung | -- | H ₂ /300° | -- | H ₂ /300° | -- | -- | H ₂ /300° | -- | H ₂ /300° | -- | H ₂ /300° | H ₂ /300° |
| Adsorber (g) | 1,01 | 1,02 | 1,02 | 1 | 1,02 | 1,02 | 1,01 | 1,05 | 1,12 | 1 | 1,03 | 1 |
| Thiophen (ppm) | 1400 | 1448 | 1155 | 1527 | 1417 | 1515 | 1557 | 1459 | 1498 | 1406 | 1452 | 1518 |
| Adsorp. vermögen | 0,231 | 0,254 | 0,176 | 0,290 | 0,244 | 0,29 | 0,282 | 0,226 | 0,268 | 0,243 | 0,168 | 0,191 |
| Thiophen, entfernt | 19,9 | 22 | 17,7 | 23,4 | 21,2 | 23,4 | 22 | 19,5 | 23,3 | 20,3 | 14,1 | 15,2 |

TABELLE II

| Zeit (min) | Zuspeisung (cm ³) | Thiophen, austretend (ppm) | adsorbiertes Thiophen % |
|---------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 15 | 3,6 | 17 | 99,4 |
| 45 | 10,8 | 474 | 89,0 |
| 75 | 18,2 | 1322 | 69,4 |
| 105 | 25,5 | 1460 | 51,9 |

| Zyklus | Adsorptionsvermögensvariation (%) | |
|--------|-----------------------------------|-----------------------|
| | Beispiel 18 | Vergleichsbeispiel 19 |
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0,3 | -5,2 |
| 3 | 4,7 | -19,4 |
| 4 | -1,9* | -29,5 |
| 5 | 2,2 | |
| 6 | -0,5 | |
| 7 | 1,3 | |
| 8 | 1,2 | |
| 9 | -1,7 ³ | |
| 10 | 3,1 | |

* Regeneration ausgeführt auf unterschiedliche Weise: die Temperaturerhöhung, die mit derselben Rate erzielt wurde, endete bei 160°C, bei welcher Temperatur das Material 3 h gehalten wurde.

§ Unterschiedliches Waschlösemittel: Aceton.

Patentansprüche

- Verfahren zum Entfernen verunreinigender Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatome von Schwefel, Stickstoff und/oder Sauerstoff enthalten, aus Kohlenwasserstoffströmen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es umfaßt: einen Adsorptionsschritt, in dem die Verunreinigungsstoffe mittels eines Adsorbens, im wesentlichen bestehend aus Silicagel, gegebenenfalls modifiziert mit einem oder mehreren Metallen, ausgewählt aus den Elementen der Gruppen IVb, Vb, VIb, VIII, Ib, IIb oder aus Zinn, Blei oder Bismut, adsorbiert werden, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C und bei einem Druck zwischen 1 und 20 atm; einen Waschschrift, gegebenenfalls nur in dem Falle, wenn das Silicagel modifiziert ist, mit polaren Lösemitteln oder Kohlenwasserstoffen; und einen Regenerierungsschritt zum Entfernen der adsorbierten Substanzen mittels einer Wärmebehandlung in einem Inertgasstrom, ausgeführt bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silicagel eine Oberfläche von mehr als 300 m²/g aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Silicagel eine Oberfläche von mehr als 400 m²/g aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silicagel ein Porenvolumen zwischen 0,38 und 1,75 ml/g aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Inertgas in dem Regenerierungsschritt aus Stickstoff, Helium, Rauchgas, Luft und Dampf ausgewählt ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindungen in der Gasphase adsorbiert werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindungen in flüssiger Phase adsorbiert werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Metalle aus Zink, Eisen, Molybdän, Vanadium, Wolfram, Zinn, Platin, Kupfer und Chrom ausgewählt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das polare Lösemittel aus Wasser, Aceton, Methanol, Ethylacetat oder deren Mischung ausgewählt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei die in dem Waschschrift verwendeten Kohlenwasserstoffe aus Paraffinen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Verbindungen ausgewählt werden.

- Leerseite -